

#3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Genji IMAL

Serial No.: 09/988,252

Filed: November 19, 2001



P.T.O. Confirmation No.: 8385

For. METHOD OF FORMING CONDUCTIVE PATTERN

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Date: March 22, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2000-366532 , filed December 1, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
Stephen G. Adrian

Attorney for Applicants

Reg. No. 32,878

SGA/jaz

Atty. Docket No. 011492

Suite 1000, 1725 K Street, N.W.

Washington, D.C. 20006

(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-366532

出 願 人

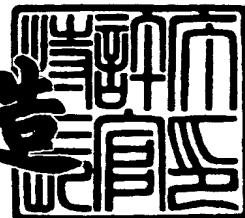
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

2001年11月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3100037

【書類名】 特許願  
【整理番号】 10206  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 小嶋 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 今井 玄児

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感エネルギー線性ペースト及びそれを使用したパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポジ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなることを特徴とするポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 2】 ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型可視光感光性組成物であることを特徴とする請求項 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 3】 ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型紫外線感光性組成物であることを特徴とする請求項 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 4】 ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型感熱性組成物であることを特徴とする請求項 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 5】 ポジ型可視光感光性組成物が、樹脂、光酸発生剤及び光増感剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 6】 光酸発生剤が、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシ-1, 8-ナフチルイミドであることを特徴とする請求項 1、2 又は 5 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 7】 光増感剤が、クマリン系、ジピロメテンハウ素錯化合物から選ばれる少なくとも 1 種のものであることを特徴とする請求項 1、2、5 又は 6 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 8】 ポジ型紫外線感光性組成物が、樹脂及び光酸発生剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 3 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 9】 光酸発生剤が、スルホニルオキシイミド系化合物であることを特徴とする請求項 1、3 又は 8 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 10】 ポジ型感熱性組成物が、樹脂、熱酸発生剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 4 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項 11】 下記工程

(1 a) 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを基材表面に積層した後、

(2 a) 所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、

(3 a) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項 12】 下記工程

(1 b) 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離し、

(2 b) 所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、

(3 b) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項 13】 下記工程

(1 c) 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、

(2 c) 所望のパターンが得られるようにドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、

(3 c) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項 14】 ポジ型感エネルギー線性ペーストとして、熱により融着する無

機粉末を必須成分として含有するペーストを使用し、且上記工程（3 a）、（3 b）又は（3 c）の後で焼成させることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なポジ型感エネルギー線性ペースト及びそれを使用したパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 従来、露光技術を利用したリソグラフィは、例えばプラスチック、無機質等にパターンを形成する方法が配線板、ディスプレイパネル等に利用されている。

上記したパターンを形成する方法として、例えば、基材表面に感光性化合物に導電性金属微粒子、重合開始剤、ガラスフリットを配合してなる感光性ペースト（特開平9-304923号公報）を塗布して感光性導電性層を形成したのち、その表面から可視光線を照射し、次いで硬化した導電性層を現像処理することにより目的の導電性パターンを得た後、焼成させる方法が知られている。

【0003】

しかしながら、上記した方法において、導電性層に可視光線を照射した感光ペースト膜はその膜の表面は硬化の程度が高く一方内部方向は表面と比較して硬化の程度が低い被膜が形成されるために、次ぎの工程である現像処理において、被膜の表面よりも内部（素材界面近傍）被膜が現像液により溶解除去され、抉られたようなパターンが形成（図2-a）され、そしてこのものを焼成させたものは歪なパターンが形成（図2-b）され、配線板等の精度が劣るといった欠点があった。また、導電性層の感光性が充分でないためにシャープなパターンが形成できない、感光性樹脂量が多くなるので焼成時に発生するガスが多くなり環境汚染の問題となる、導電性層の膜厚を厚くすることが難しいので用途が制限されるといった問題もあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポジ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなることを特徴とするポジ型感エネルギー線性ペーストが従来からの問題点を全て解消することを見出し、本

発明を完成するに至った。

【0005】

即ち、本発明は、

- 1、ポジ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなることを特徴とするポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 2、ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型可視光感光性組成物であることを特徴とする上記1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 3、ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型紫外線感光性組成物であることを特徴とする上記1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 4、ポジ型感エネルギー線性組成物が、ポジ型感熱性組成物であることを特徴とする上記1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 5、ポジ型可視光感光性組成物が、樹脂、光酸発生剤及び光増感剤を含むことを特徴とする上記1又は2項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 6、光酸発生剤が、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシ-1, 8-ナフチルイミドであることを特徴とする上記1、2又は5項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 7、光増感剤が、クマリン系、ジピロメテンハウ素錯化合物から選ばれる少なくとも1種のものであることを特徴とする上記1、2、5又は6項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 8、ポジ型紫外線感光性組成物が、樹脂及び光酸発生剤を含むことを特徴とする上記1又は3項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 9、光酸発生剤が、スルホニルオキシイミド系化合物であることを特徴とする上記1、3又は8項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 10、ポジ型感熱性組成物が、樹脂、熱酸発生剤を含むことを特徴とする上記1又は4項に記載のポジ型感エネルギー線性ペースト、
- 11、 下記工程  
(1a) 上記1～10のいずれか1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを基材表面に積層した後、



(2 a) 所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、

(3 a) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法、

#### 1 2、 下記工程

(1 b) 上記 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離し、

(2 b) 所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、

(3 b) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法、

#### 1 3、 下記工程

(1 c) 上記 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、

(2 c) 所望のパターンが得られるようにドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、

(3 c) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法、

1 4、 ポジ型感エネルギー線性ペーストとして、熱により融着する無機粉末を必須成分として含有するペーストを使用し、且上記工程 (3 a)、(3 b) 又は (3 c) の後で焼成させることを特徴とする上記 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載

のパターン形成方法

に係わる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のポジ型感エネルギー線性ペーストは、ポジ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなるものである。

【0007】

ポジ型感エネルギー線性組成物としては、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線や熱線等のエネルギー線が照射された被膜箇所が分解することにより現像液による溶解性が異なり、それによりレジストパターン被膜を形成することができるものであれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。

【0008】

ポジ型感エネルギー線性組成物としては、例えば、有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物、水性ポジ型感光性樹脂組成物等の液状レジスト感光性樹脂組成物；有機溶剤系ポジ型感熱性樹脂組成物、水性ポジ型感熱性樹脂組成物等の液状感熱性樹脂組成物等が挙げられる。

【0009】

ポジ型感光性樹脂組成物としては、例えば、光酸発生剤、樹脂及び必要に応じて光増感剤（可視光線用）を含むものが使用できる。該樹脂は光により樹脂、感光剤が分解することにより、又は光により発生した酸により樹脂や感光剤が分解することにより極性、分子量等の性質が変化し、これによりアルカリ性もしくは酸性水性現像液に対して溶解性を示すようになるものである。また、これらのものには更に現像液の溶解性を調製するその他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

【0010】

ポジ型感光性樹脂組成物としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報、特開平7

-133449号公報等参照)、即ち照射光によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物:加熱によりアルカリ性現像液や酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液や酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物(特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等参照)等が代表的なものとして挙げられる。

【 0 0 1 1 】

上記したポジ型感光性樹脂組成物については、上記した公報に記載されているので引用をもって詳細な記述に代える。

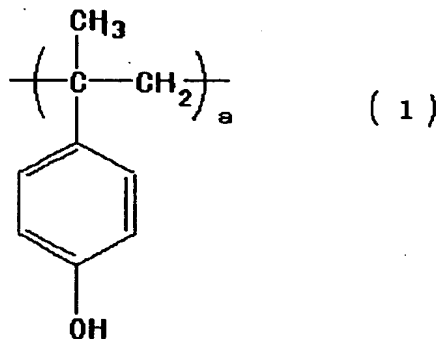
【 0 0 1 2 】

ポジ型感熱性樹脂組成物としては、従来から公知のもの、例えば、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなるポジ型感熱性樹脂組成物が使用できる。このものとしては、例えば、特開平 1 2 - 1 8 7 3 2 6 号公報のものが挙げられる。該公報のものは、感熱用樹脂として、

化学式 (1)

〔化 1〕

〔化 1〕

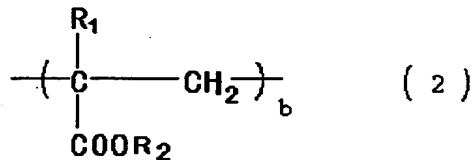


【 0 0 1 3 】

化学式 (2)

【0014】

【化2】



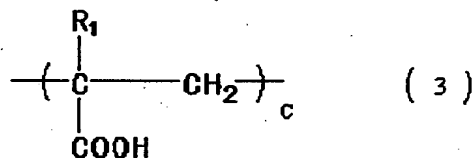
【0015】

(式中、R1 は水素またはメチル基、R2 は炭素数1ないし6の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基または炭素数1ないし6の直鎖もしくは分岐の置換アルキル基) 及び化学式(3)

【0016】

【化3】

【化3】



【0017】

(式中、R1 は水素またはメチル基) で示される構成単位を有する共重合体であって、 $a=0.05$ ないし $0.7$ 、 $b=0.15$ ないし $0.8$ 及び $c=0.01$ ないし $0.5$ であり、かつ $a+b+c=1$ を使用したポジ型感熱性樹脂組成物である。

【0018】

該樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤については、上記した公報に記載されているので上記した記載をもって詳細な記述に代える。

【0019】

上記した樹脂において、樹脂に酸性基を持たせることによりアミンなどの塩基性化合物で中和させることによりアニオン型水性樹脂組成物として使用することができる。また、樹脂に塩基性を持たせることにより酸などの酸性化合物で中和させることによりカチオン型水性樹脂組成物として使用することができる。

## 【 0 0 2 0 】

酸性基としてはカルボキシル基が代表的なものとして挙げられ、該カルボキシル基の含有量としては樹脂の酸価で約 1 0 ~ 7 0 0 m g K O H / g、特に約 2 0 ~ 6 0 0 m g K O H / g の範囲のものが好ましい。酸価が約 1 0 を下回るとアルカリ現像液の処理による導電性被膜形成用樹脂層の脱層性が劣り解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があり、一方酸価が約 7 0 0 を上回ると逆に導電性被膜形成用樹脂層が余分な箇所まで脱層されるので解像度に優れたパターンが形成できないといった欠点があるので好ましくない。

## 【 0 0 2 1 】

また、光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体類、ルテニウムアレン錯体類、シラノール-金属キレート錯体類、トリアジン化合物類、ジアジドナフトキノン化合物類、スルホン酸エステル類、スルホン酸イミドエステル類、ハロゲン系化合物類等を使用することができる。また、上記した以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号に記載の光酸発生剤も使用することができる。この光酸発生剤成分は、上記した樹脂との混合物であっても樹脂に結合したものであっても構わない。光酸発生剤の配合割合は、樹脂 1 0 0 重量部に対して約 0 . 1 ~ 4 0 重量部、特に約 0 . 2 ~ 2 0 重量部の範囲で含有することが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

特にミドリ化学社記載の N A I - 1 0 5 ( N - トリフルオロメチルスルホニルオキシ-1, 8 - ナフチルイミド) が好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

光増感剤としては、従来から公知の光増感色素を使用することができる。このものとしては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

特に日本感光色素社のNKX-1595 (10-12-Bebzithiazolyl)-2, 3, 6, 7-tetrahydro-1, 1, 7, 7-tetramethyl 1H, 5H, 11H, -[1] benzopyrano [6, 7, 8-ij] quinolizin-11-oneが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

光増感剤の配合割合は、樹脂100重量部に対して約0.1~40重量部、特に約0.2~20重量部の範囲で含有することが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

本発明ペーストで使用する導電性粉末としては、従来から公知の導電性顔料を使用することができ、例えば銀、銅、鉄、マンガン、ニッケル、アルミニウム、コバルト、クロム、鉛、亜鉛、ビスマス、ITO等の金属類、これらの1種以上合金類、これらの酸化物、また絶縁材料表面にこれらの導電材料がコーティング、蒸着されているものなどが挙げられる。また、これらの顔料は導電性を有するものであれば金属以外のもの、例えば導電性ポリマーなども使用することができる。

## 【 0 0 2 7 】

更に、アンチモンをドーブした二酸化スズ粉末（このものを、「酸化スズ/アンチモン（ドーブ）」と略すことがある。）も使用できる。このものは半導性物質である二酸化スズ成分をアンチモン成分によりドーブすることにより電子のド

ナーレベルを形成し、導電性を高めたものである。このものとしては、酸化スズ／アンチモン（ドーパ）単品もしくは他の基材に酸化スズ／アンチモン（ドーパ）を被覆した被覆品が挙げられる。上記酸化スズ／アンチモン（ドーパ）を被覆させるために使用する他の基材としては、例えば、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウサンアルミニウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ等が挙げられる。

## 【 0 0 2 8 】

導電性粉末の配合割合は、10～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明ペーストには、ガラス基板との密着性を良くするために、ガラスフリットを配合することができる。プラズマディスプレイなどのガラス基板状への焼き付けを行う場合は、ガラス成分のガラス転移温度（ $T_g$ ）およびガラス軟化点（ $T_s$ ）は低いほうが好ましくそれぞれ300～500℃、350～450℃であるのが良い。より好ましくは $T_g$ が350～450℃であるのが良い。 $T_g$ が300℃以下になると、ポリマーバインダーやモノマーなどの有機成分が蒸発する前に焼結が始まるので好ましくない。

## 【 0 0 3 0 】

ガラスフリットの配合割合は、1～10重量%であることが好ましい。より好ましくは1～5重量%である。PDPの電極の低抵抗化を図るにはガラス成分の量が低いほうが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性であるので、含有量が10重量%を越えると電極の抵抗が増大するので好ましくない。1重量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。さらには、各成分の含有量が次に示す量であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

本発明ペーストには、必要に応じて上記以外の着色剤（カーボンブラックなどの着色顔料、染料等）、充填剤、添加剤等を含有することができる。

上記したポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物の有機溶剤型のものとしては、上記したポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物を有機溶剤（ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化

水素類など) に溶解もしくは分散して得られるものである。

【 0 0 3 2 】

水性ポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物は、上記したポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。水性ポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、ポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物中のカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸（中和剤）で中和することによって行われる。

【 0 0 3 3 】

また、このものを基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の手段により塗布することができる。

【 0 0 3 4 】

次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりペースト被膜を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

また、水性又は有機溶剤系のポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートなどの離型性シート表面に塗装、印刷を行った後、常温乾燥、もしくは焼付け（120℃で10分間）を行って硬化もしくは未硬化のペースト被膜を形成させることによって得られるドライフィルムも使用することができる。

【 0 0 3 6 】

次ぎに、本発明のパターン形成方法（請求項11記載の発明）について順次以下に述べる。

【 0 0 3 7 】

本発明のパターン形成方法は、下記工程

（1a）請求項1～10のいずれか1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを基材表面に積層した後、

（2a）所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して



照射もしくは直接に照射させ、

(3 a) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【 0 0 3 8 】

(1 a) :

該工程で使用されるポジ型感エネルギー線性ペーストとしては、上記した水性又は有機溶剤系のポジ型感光性又は感熱性樹脂組成物に導電性粉末、無機粉末を配合してなる液状のペーストを使用することができる。

【 0 0 3 9 】

該ペーストの固形分は、10～90重量%、特に50～80重量%が好ましい。

【 0 0 4 0 】

ペーストを基材表面に塗装、印刷する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の手段により塗布することができる。

【 0 0 4 1 】

次いで、必要に応じてセッティングした後、加熱することによりペースト被膜を得ることができる。加熱は通常50～130℃、特に80～120℃で5～60分間、特に10～30分間が好ましい。

【 0 0 4 2 】

ペースト膜層の厚みは、使用される用途によって異なるが、ブラックマトリックス等の塗装や印刷による場合には約1～100μm、特に約2～80μm、また、成型加工等を行って基材として使用する場合には約100μm～10mm、特に約200μm～5mmの範囲が好ましい。

【 0 0 4 3 】

ペーストを塗装する基材としては、特に制限なしに必要なとされる基材を選択して塗装することができる。該基材としては、例えば、ガラス基材、導電性金属蒸着基板（ITO基板、アルミ板、クロム板等）、セラミック基板、プラスチック

基板、等が挙げられる。

【0044】

(2a) :

該工程で使用されるペースト膜表面に照射する活性エネルギー線の光源としては、例えば、特に制限なしに超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が使用できる。また、可視領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。アルゴンレーザー (488nm)、YAG-SHGレーザー (532nm)、UVレーザー (351~364nm) に発振線を持つレーザーも使用できる。照射量は  $10^{-1} \sim 10^3 \text{ mJ/cm}^2$ 、特に  $1 \sim 10^2 \text{ mJ/cm}^2$  が好ましい。

【0045】

また、熱線としては、例えば、半導体レーザー、炭酸ガスレーザー等が使用できる。

【0046】

(3a) :

該工程で使用されるペースト膜層の現像処理は、例えば、ペースト膜中に酸性基を含有させた場合にはアルカリ性現像液が使用でき、ペースト膜中に塩基性基を含有させた場合には酸性現像液が使用でき、樹脂中に親水性基を含有させた場合には水現像液が使用でき、またペースト膜が有機溶剤に溶解（もしくは分散）するものは有機溶剤現像液を使用することができる。

【0047】

アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。

## 【0048】

これらの現像液のアルカリ性物質の濃度は、通常0.05～10重量%の範囲が好ましい。

有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ピリジン、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

## 【0049】

現像処理は、現像液温度10～80℃程度、好ましくは15～50℃程度で現像時間10秒～20分程度、好ましくは15秒～15分程度吹き付けや浸漬することが望ましい。

## 【0050】

ペースト膜層は、最終的に形成されるペースト膜で体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

## 【0051】

また、本発明のパターン形成方法は、下記工程

(1b) 請求項1～10のいずれか1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離し、

(2b) 所望のパターンが得られるように該ポジ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して

照射もしくは直接に照射させ、

(3 b) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【0052】

(1 b) 工程：

離型性フィルムとしては、従来からドライフィルムとして使用されているフィルムが使用できる。具体的には、例えば、PET、PP、PE、PVA、塩化ビニル、アクリル等が挙げられる。

【0053】

膜厚は5～200  $\mu\text{m}$ 、特に10～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。

乾燥は、通常50～130℃、特に80～120℃で5～60分間、特に10～30分間が好ましい。

【0054】

また、(2 b) 及び (3 b) は上記と同様の方法で行うことができる。

【0055】

また、本発明のパターン形成方法は、下記工程

(1 c) 請求項1～10のいずれか1項に記載のポジ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、

(2 c) 所望のパターンが得られるようにドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、

(3 c) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【0056】

本発明方法は、ドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線を照射した後

、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、現像処理したものである。

【 0 0 5 7 】

本発明のパターン形成方法において、上記現像処理後のペースト膜層は、例えば約 3 0 0 ℃ ～ 8 0 0 ℃ で約 2 0 ～ 6 0 分間焼成することにより導電被膜を形成することができる。

【 0 0 5 8 】

該焼成によりペースト樹脂成分を揮発させ残りの導電顔料成分やガラスフリットの融着・溶融等により導電被膜を形成することができる。

【 0 0 5 9 】

本発明によって形成されたペースト膜は、例えば、ブラックマトリックス用導電性パターン、カラーフィルター用導電性パターン、各種表示パネルの導電性パターン、プラスチック基板やビルドアップ用基板に設けられる導電性パターンなどに利用できる。

【 0 0 6 0 】

また、上記した本発明の方法を組み合わせることによって、例えば透明電極パターン層の表面の全体もしくは一部に黒色導電性被膜層、銀導電性被膜層が積層されたプラズマディスプレイのバス電極やアドレス電極のパターンを形成することができる。

【 0 0 6 1 】

【実施例】 実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び％は重量基準である。

【 0 0 6 2 】

水性ポジ型感光性アニオン組成物を使用したペースト A の製造例

テトラヒドロフラン 2 0 0 部、P-ヒドロキシスチレン 6 5 部、n-ブチルアクリレート 2 8 部、アクリル酸 1 1 部及びアゾビスイソブチロニトリル 3 部の混合物を 1 0 0 ℃ で 2 時間反応させて得られた反応物を 1 5 0 0 c c のトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を 6 0 ℃ で乾燥して分子量約 5 2 0 0、ヒドロキシフェニル基含有量 4. 6 モル/K g の感光性樹脂を得

た。次いでこのもの100部にジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物）60部、NAI-105（光酸発生剤、みどり化学株式会社製、商品名）10部及び光増感色素としてNKX-1595（光増感色素、日本感光色素社製、クマリン系色素、商品名）1.5部の配合物100部（固形分）にトリエチルアミン7部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液（固形分15%）を得た。

## 【0063】

得られた水分散樹脂溶液固形分100部に銀粉660部及びガラスフリット（ $PbO$  60%、 $B_2O_3$  20%、 $SiO_2$  15%、 $Al_2O_3$  5%の平均粒径1.6  $\mu m$ の粉体）33部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

## 【0064】

## 有機溶剤系ポジ型感光性組成物のペーストBの製造例

上記水性ポジ型感光性アニオン組成物の感光液（アミン及び水を配合する前の組成物）をジエチレングリコールジメチルエーテル溶媒に溶解して有機溶剤樹脂溶液（固形分30%）を得た。

## 【0065】

得られた溶液固形分100部に銀粉660部及びガラスフリット（ $PbO$  60%、 $B_2O_3$  20%、 $SiO_2$  15%、 $Al_2O_3$  5%の平均粒径1.6  $\mu m$ の粉体）33部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

## 【0066】

## 有機溶剤系ポジ型感熱性組成物のペーストCの製造例

攪拌機、温度計、冷却管及び内容積500ミリリットルの滴下漏斗を装着した、内容積1,000ミリリットルの4ッロフラスコに、テトラヒドロフラン200ミリリットルを装入し、攪拌しながらウォーターバスにより外温を80℃に上げ還流させた。別に、1,000ミリリットルの三角フラスコに、2-エチルヘキサノール溶液より結晶化させて精製した4-（1-メチルエテニル）フェノール（以降、PIPEと略称する）134.2グラム（1.00モル）、蒸留精

製したアクリル酸メチル143.8グラム(1.67モル)及びアクリル酸48.3グラム(0.67モル)、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル16.4グラム(0.10モル)、および溶媒としてテトラヒドロフラン200ミリリットルを装入した。

## 【0067】

この溶液を攪拌して溶解させた後、全量を2回に分けて滴下漏斗に移し、上記4ツロフラスコに還流状態が続く程度の速度で滴下した。反応初期の内温は72℃であったが、重合途中で内温は上昇し、8時間後は80℃であった。攪拌を続けながらウォーターバスを外し、2時間かけて室温(25℃)まで冷却した後、重合反応液を5リットルのビーカー中、*n*-ヘキサン2リットルに装入し、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾過・分離した後、再度テトラヒドロフラン400ミリリットルに溶かし、*n*-ヘキサン2リットル中に装入し、固体を析出させた。この濾過・分離・析出操作を更に2回繰り返した。最後の濾過・分離後、100mmHg、100℃で2時間減圧乾燥し、320.4グラムの白色重合体を得た。

## 【0068】

得られた白色重合体は、<sup>1</sup>H-NMR分析、<sup>13</sup>C-NMR分析、および元素分析の結果より、目的とする共重合体であった。これらのNMR結果より、得られたポリマー中の化学式(1)で示される構成単位の組成比は $a = 0.34$ 、 $b = 0.48$ 及び $c = 0.18$ であって、原料の仕込み比とほぼ同じ組成比であった。また、ポリスチレンを標準とするGPC分析の結果、重量平均分子量( $M_w$ )は10,000であり、そして分子量分散度( $M_w/M_n$ )は1.94であった。

## 【0069】

得られた共重合体をジエチレングリコールジメチルエーテル、2-ヘプタノンの各溶剤に溶解したところこの共重合体はいずれの溶媒にも50重量%に溶解した。得られた共重合体をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解後、乾燥膜厚が1 $\mu$ mになるように石英板上にスピンコーターを用いて塗布し、120℃で10分間加熱し皮膜を形成させた。これを可視分光光度計により350nmにお

ける透過率を測定したところ、透過率は98%以上であった。

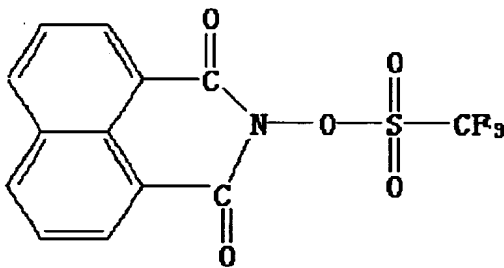
【0070】

また、示差走査型熱量計によりガラス転移点を測定したところ、125℃であった。更には、示差熱天秤計により熱安定性を測定したところ、200℃以上まで安定だった。

【0071】

得られた共重合体（固形分）100グラム、ジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物）60グラム、下記の熱酸発生剤A

【化4】



【0072】

10グラムをジエチレングリコールジメチルエーテル溶剤に溶解して50重量%の感熱性樹脂組成物を得た。

【0073】

得られた溶液固形分100部に銀粉660部及びガラスフリット（PbO 60%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%、SiO<sub>2</sub> 15%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%の平均粒径1.6μmの粉体）33部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

【0074】

ポジ型ドライフィルム（I）の製造例

ポリエチレンテレフタレートフィルムに前記ペーストAを乾燥膜厚が20μmになるようにローラー塗装し、セッティングした後120℃で10分間加熱して製造した。

【0075】



## ポジ型ドライフィルム (II) の製造例

ポリエチレンテレフタレートフィルムにペーストBを乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ になるようにローラー塗装し、セッティングした後 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱して製造した。

## 【0076】

## 実施例1

透明なガラス板 ( $200 \times 200 \times 1.1\text{mm}$ ) 上にライン (パターン幅) / スペース =  $100 / 20\mu\text{m}$  のストライプ状にパターニングされた透明電極を表面に有する基板の表面全体に、上記ペーストAをスピンコートにて塗布し、 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間予備乾燥させて膜厚約 $5\mu\text{m}$ の導電材料用被膜Aを形成した。

## 【0077】

次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー (発振線 $488\text{nm}$ )  $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ をライン/スペース =  $50 / 100\mu\text{m}$ になるように直接ネガ型感光性アニオン被膜表面から照射し露光した。 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱した後、アルカリ現像液a (炭酸ナトリウム水溶液0.25重量%) に $25^{\circ}\text{C}$ で60秒間浸漬して現像処理した。

次いで $450^{\circ}\text{C}$ で30分間放置後、昇温させ $575^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜 (電極膜) の体積固有抵抗は $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

## 【0078】

## 実施例2

実施例1と同様にして透明なガラス板に上記ペーストBを形成した。

次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー (発振線 $488\text{nm}$ )  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ をライン/スペース =  $50 / 100\mu\text{m}$ になるように直接照射し露光した。 $120^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱した後、上記アルカリ現像液aに $25^{\circ}\text{C}$ で60秒間浸漬して現像処理した。

次いで $450^{\circ}\text{C}$ で30分間放置後、昇温させ $575^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後の

ライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下で良好であった。

【0079】

#### 実施例 3

ガラス基材にドライフィルム（I）の感光面が重なるようにラミネートし、次いでポリエチレンテレフタレートを剥離して導電材料用被膜を形成した。

次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線  $488 \text{ nm}$ ）  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  をライン／スペース =  $50 / 100 \mu\text{m}$  になるように直接照射し露光した。  $120^\circ\text{C}$  で  $10$  分間加熱した後、上記アルカリ性現像液 a に  $25^\circ\text{C}$  で  $60$  秒間浸漬して現像処理した。

次いで  $450^\circ\text{C}$  で  $30$  分間放置後、昇温させ  $575^\circ\text{C}$  で  $30$  分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下で良好であった。

【0080】

#### 実施例 4

ガラス基材にドライフィルム（II）の感光面が重なるようにラミネートし、次いでポリエチレンテレフタレート離型紙を剥離して導電材料用被膜を形成した。

次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線  $488 \text{ nm}$ ）  $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  をライン／スペース =  $50 / 100 \mu\text{m}$  になるように直接照射し露光した。  $120^\circ\text{C}$  で  $10$  分間加熱した後、上記アルカリ性現像液 a に  $25^\circ\text{C}$  で  $60$  秒間浸漬して露光部の導電材料用被膜を現像処理した。

次いで  $450^\circ\text{C}$  で  $30$  分間放置後、昇温させ  $575^\circ\text{C}$  で  $30$  分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下で良好であった。

【0081】

## 実施例 5

実施例 1 と同様にして透明なガラス板に上記ペースト C を形成した。

次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、赤外線レーザーをライン/スペース = 50 / 100  $\mu\text{m}$  になるように直接照射し露光した。120℃で10分間加熱した後、上記アルカリ現像液 a に 25℃で60秒間浸漬して現像処理した。

次いで450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下で良好であった。

## 【0082】

【発明の効果】 本発明方法において、ポジ型感光エネルギー線性ペーストを使用することにより、即ち、キュアーされたペースト膜に必要とするパターンが形成されるように可視光線等を照射させこれによりその照射部を分解させ、そして現像液によりパターンを形成させ、そしてその後焼成により導電性パターンを形成される。このために、現像処理されたペースト膜は、被膜の表面よりも内部（素材界面近傍）被膜の方が現像液により溶解除去され難いので図 1-a のようなパターンが形成され、そしてこのものを焼成させたものは図 1-b のようなパターンが形成されるために、配線板等の精度が良いといった特徴がある。また、導電性層の感光性が充分なためにシャープなパターンが形成できる、感光性樹脂量が少ないので焼成時に発生するガスが多くなり環境汚染の問題とならない、導電性層の膜厚を厚くしても性能が劣らないので用途が制限されないといった特徴がある。

## 【図面の簡単な説明】

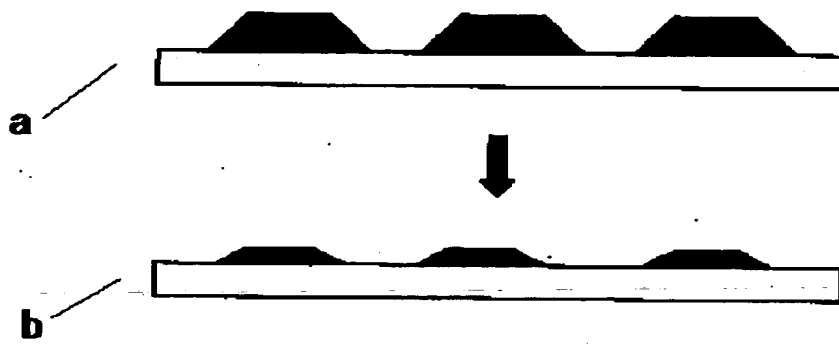
【図 1】 図 1 は、本発明のパターン形成方法の概念図を示す。

【図 2】 図 2 は、従来によるパターン形成方法の概念図を示す。

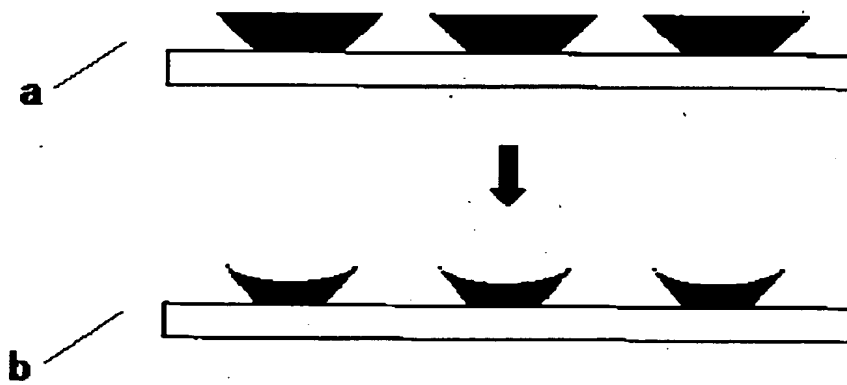
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポジ型感エネルギー線性ペーストを提供する。

【解決手段】 ポジ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなることを特徴とするポジ型感エネルギー線性ペースト。

【選択図】 なし

特 2000-366532

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2000-366532
受付番号	50001549915
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年12月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月 1日

次頁無

特2000-366532

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社